Beiträge zur Kenntnis der Unterphosphorsäure

Heinrich Schuh

Beiträge zur Kenntnis der Unterphosphorsäure.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Heinrich Schuh
aus **Neustadt** a. Aisch.

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1910.

Cassel.
Buchdruckerei Thiele & Schwarz, Wörthstr. 8.
1911.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0092

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Muthmann, für die Überweisung der Arbeit, sowie für die immer bereitwillige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Läßt man gelben Phosphor bei niederer Temperatur an feuchter Luft liegen, so oxydiert er sich und es bildet sich eine saure Flüssigkeit. Dieselbe wurde früher nach Pelletier,[1]) der als Erster (1796) diese Eigenschaft des gelben Phosphors beobachtet hatte, allgemein als „Pelletier'sche phosphorige Säure" oder „Phosphatische Säure" bezeichnet.

Thenard[2]) und Dulong[3]) fanden bei der Untersuchung dieser sauer reagierenden Flüssigkeit ziemlich übereinstimmend, daß dieselbe 47% bezw. 47,85% Phosphor auf 53% bezw. 52,15% Sauerstoff enthielt. Dulong behauptete ferner, daß die „Phosphatische Säure" immer gleichmäßig zusammengesetzt sei.

Dieser Anschauung Dulongs trat Pagels[3]) entgegen und definierte die „Pelletier'sche phosphorige Säure" als ein Gemisch wechselnder Mengen von Phosphorsäure und phosphoriger Säure.

Keinem der erwähnten Autoren war es also gelungen, die wahre Natur dieses Säuregemisches zu erkennen. Dies gelang zuerst Salzer,[4]) welcher (1877) nachwies, daß die „Phosphatische Säure" der Hauptsache nach ein Gemisch von Phosphorsäure und

---

[1]) Crell. Ann. 1796. II. 447.
[2]) Gmelin-Kraut 1908.
[3]) I. B. 1856. 281., J. prakt. Chem. 69. 24.
[4]) Ann. 187. 1877. 322.

phosphoriger Säure ist, das in geringen Mengen eine bis dahin noch unbekannte Säure des Phosphors, die

Unterphosphorsäure

enthält. Salzer war auch der Erste, der diese neue Säure isolierte und umfassende Studien über dieselbe anstellte.

Die interessanten Eigenschaften der Unterphosphorsäure veranlaßten seit Salzer eine ganze Reihe von Autoren, sich mit diesem merkwürdigen Körper zu beschäftigen, doch können die Untersuchungen noch keineswegs als abgeschlossen gelten. Bei einem Vergleich der über diesen Gegenstand vorhandenen Literatur finden sich noch mannigfache Widersprüche und Unklarheiten, so sind z. B. über die günstigsten Methoden der Darstellung und über die quantitative Bestimmung dieser Säure teilweise recht auseinander gehende Anschauungen vertreten.

In vorliegender Arbeit wurde nun versucht, nach dieser Richtung hin bestehende Widersprüche aufzuklären. Ferner wurden die Eigenschaften der Unterphosphorsäure einer kritischen Betrachtung unterzogen, ihr Verhalten zu Halogenen näher studiert und einige neue Salze derselben dargestellt und beschrieben.

Ueber den molekularen Bau der Unterphosphorsäure.

Ich möchte es nicht versäumen, meinen experimentellen Untersuchungen eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse der bisherigen Arbeiten über die Molekulargröße der Unterphosphorsäure vorangehen zu lassen.

Was bis heute über den molekularen Bau der Unterphosphorsäure bekannt ist, bewegt sich kaum über den Rahmen von Vermutungen hinaus und diese Frage muß deshalb bis heute noch als ungelöst gelten.

Während die Mehrzahl der Autoren der Unterphosphorsäure die doppelte Formel $H_4P_2O_6$ zusprechen, erklären sich wieder andere ebenso entschieden für die einfache Formel H_2PO_3.

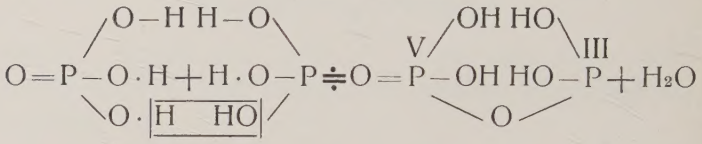
Salzer,[5]) der als Erster über die Größe des Moleküls der Unterphosphorsäure Studien anstellte, sprach sich anfangs zu Gunsten der einfachen Formel H_2PO_3 aus und nahm im Molekül ein vierwertiges Phosphoratom an: $\begin{matrix} H \cdot O \\ H \cdot O \end{matrix} > \overset{IV}{P} = O.$

Erst in einer seiner späteren Abhandlungen[6]) entschied er sich endgültig für die doppelte Formel $H_4P_2O_6$,

5) Ann. 187. 1877. 322.

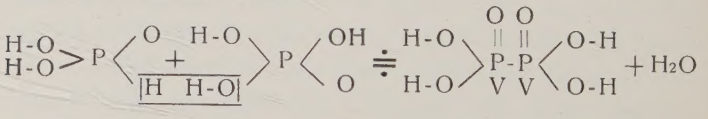
6) Ann. 211. 1882. 9.

indem er sich die Säure durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Phosphorsäure und einem Molekül phosphoriger Säure entstanden erklärt:



In diesem Falle wäre in dem Molekül der Unterphosphorsäure ein dreiwertiges und ein fünfwertiges Phosphoratom vorhanden.

Nimmt man mit Salzer[7]) auch in der phosphorigen Säure ein fünfwertiges Phosphoratom an, was nach den heutigen Ansichten die größere Wahrscheinlichkeit besitzt, so gelangt man zu einer weiteren Möglichkeit der Konstitution der Unterphosphorsäure, bei der zwei direkt miteinander verbundene fünfwertige Phosphoratome zu denken wären:



In jedem Fall ist nach Salzer die Unterphosphorsäure eine vierbasische Säure und bildet als solche vier Reihen von Salzen.

Ein weiteres wichtiges Argument für die doppelte Formel ist nach den Angaben Salzers[8]) der Verlauf der Einwirkung von Brom auf das Tetranatriumsubphosphat, bei der Dinatriumpyrophosphat entsteht:

$$Na_4P_2O_6 + 2\ Br + H_2O = Na_2H_2P_2O_7 + 2\ NaBr.$$

Parravano und Marini[9]) entschieden sich ebenfalls, gestützt auf ihre Untersuchungen über die Basizität

[7]) Ann. 211. 1882. 9.
[8]) Ann. 232. 1886. 116.
[9]) C.-B. 1906. II. 1159.

dieser Säure nach der Ostwald-Walden'schen elektrolytischen Methode für $Na_2H_2P_2O_6$ bezw. $Na_4P_2O_6$ als Formeln für das Dinatriumsubphosphat bezw. für das Tetranatriumsubphosphat.[10])

Im Gegensatz zu den Anschauungen Salzers, Parravannos und Marinis stellen sich Rosenheim, Stadtler und Jakobsohn,[11]) welche die einfache Formel H_2PO_3 für die richtige halten.

Die Bestimmungen der Molekulargröße des von ihnen erhaltenen Methyl- und Aethylestars führten zur einfachen Formel $(CH_3)_2\ PO_3$ bezw. $(C_2H_5)_2\ PO_3$ und die genannten Autoren wollen nun in Verallgemeinerung dieser Ergebnisse auch der freien Säure und ihren unorganischen Salzen die einfache Formel zuerkennen.

Gegen diese Auffassung wandten sich nun von neuem Parravano und Marini[12]) und hielten unter Hinweis auf ihre frühere Arbeit[13]) ihre Ansichten bezüglich der doppelten Formel $H_4P_2O_6$ aufrecht.

In einer späteren Abhandlung werden von Palm[14]) einige theoretische Betrachtungen über den Bau des Moleküls der Unterphosphorsäure angestellt.

Wie Salzer erklärt sich auch Palm die Unterphosphorsäure entstanden durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Phosphorsäure und einem Molekül phosphoriger Säure und vertritt unter Berücksichtigung der Konstitutionsformel der phosphorigen Säure als zweibasische Säure mit einem

---

[10]) Eine in jüngster Zeit erschienene Arbeit Rosenheims und Pinskers bestreitet die Richtigkeit der Resultate Paravano's und Marinis.

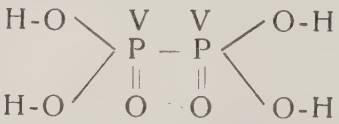
[11]) Ber. 39. 1906. 2837.

[12]) C.-B. 1908. I. 4.

[13]) C.-B. 1906. II. 1159.

[14]) Dissertation, Rostock 1890.

fünfwertigen Phosphoratom folgende Formel der Unterphosphorsäure:



Das Vorhandensein eines Brückensauerstoffatoms zwischen den beiden Phosphoratomen ist nach Palm wegen der leichten Zersetzlichkeit der Unterphosphorsäure, die bekanntlich schon bei mäßigem Erhitzen „in ihre Komponenten" zerfällt, unwahrscheinlich. Auch die leichte Umwandlung des neutralen unterphosphorsauren Natriums in Dinatriumpyrophosphat durch die Einwirkung von Brom läßt sich nach Palm unter Annahme obiger Konstitutionsformel besser verstehen.

Wären die beiden Phosphoratome durch ein Sauerstoffatom verbunden, so müßte nach den Angaben Palms der Unterphosphorsäure eine viel grössere Stabilität zukommen.

Rosenheim und Pinsker[15]) führten ebenfalls Versuche zur Klarlegung der Molekulargröße der Unterphosphorsäure aus und stellten zu diesem Zwecke den Benzylester dieser Säure dar, dessen Molekulargröße sie auf ebouilloskopischem Wege ermittelten.

Nach ihren Angaben kommt diesem Ester die Formel $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2\ PO_3$ zu, was Rosenheim und Pinsker bestimmt, auch der Unterphosphorsäure selbst die einfache Formel $H_2\ PO_3$ beizulegen.

In jüngster Zeit hat sich eine Arbeit Cornec's[16]) von neuem mit der Erledigung der alten Streitfrage über die Größe des Moleküls der Unterphosphorsäure beschäftigt.

---

[15]) Dissertation, Berlin 1909.

[16]) Compt. rend. 1910. 150. 108.

Die Ergebnisse derselben lassen Cornec die doppelte Formel $H_4 P_2 O_6$ als die richtige erscheinen.

Am Schlusse seiner Abhandlung schlägt Cornec vor „bevor zugegeben werden kann, daß die Unter-„phosphorsäure Ester von der allgemeinen Formel „$R_2 PO_3$ bildet, das Studium dieser Körper aufs Neue „wieder aufzunehmen."

Vor dem Erscheinen der zuletzt angeführten Arbeit Cornec's stellte ich ebenfalls Versuche zur Bestimmung der Molekulargröße der Unterphosphorsäure an.

Da von den früheren Autoren nur solche Ester dargestellt worden waren, die bei sehr niederer Temperatur krystallisieren, war ich bemüht, einen bei gewöhnlicher Temperatur leicht krystallisierenden Ester zu erhalten, dessen gute Krystallisierbarkeit eine bequeme Reindarstellung ermöglicht hätte.

Diesen Bedingungen schien mir ein hochmolekularer Ester am besten zu entsprechen, und ich ging deshalb von dem hochmolekularen p·Nitrobenzyljodid $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_2J$ aus, das bei 127° schmilzt. (Kumpf, A. 244.99.)

Durch Umsetzung des p·Nitrobenzyljodids in absolut aetherischer Lösung mit dem sorgfältigst getrockneten Silbersalz der Unterphosphorsäure gedachte ich zu dem entsprechenden Ester zu gelangen. Aber selbst bei dreimaliger Wiederholung des Versuches, bei peinlichem Ausschluß von Wasser und rascher Arbeitsweise gelang es mir nicht, diesen Ester der Unterphosphorsäure zu erhalten. Entweder war gar keine Umsetzung eingetreten, was ich aber für ziemlich unwahrscheinlich halte, oder die geringsten Spuren von Wasser veranlassen die Verseifung des entstandenen Esters.

Da mir zu Beginn vorliegender Arbeit eine kritische Prüfung der Darstellungsweisen, der Be-

stimmungen und der Eigenschaften der Unterphosphorsäure zunächst als wichtiger erschienen, gab ich diese Versuche auf.

Zu dem dürfte ohne Zweifel die Untersuchung der Molekulargröße der Unterphosphorsäure bezw. die Darstellung von Estern derselben eine Arbeit größeren Stiles für sich sein.

Nachdem ich vorliegende Arbeit abgeschlossen hatte, erschien eine Abhandlung Rosenheims und Pinskers,[17]) in der die Frage über die Molekularstruktur der Unterphosphorsäure aufs neue zu lösen versucht wird.

Rosenheim und Pinsker wiederholten die von Cornec[18]) angegebenen Versuche und können die Richtigkeit derselben bestätigen. Rosenheim und Pinsker gelangen zu folgenden Schlüssen: „Die Resultate „verbieten es unzweifelhaft in den wässrigen Lösungen „die Existenz des einfachen Moleküls H_2PO_3 anzu- „nehmen. Sie zeigen ferner, daß, wenn man nach „Cornec die Säure als $H_4P_2O_6$ formulieren will, „selbst in den verdünntesten Lösungen vorwiegend „eine Dissoziation in zwei Jonen: $H^{\cdot}$ und $'H_3P_2O_6$ „und nur in sehr untergeordnetem Maße eine ternäre „in $2H^{\cdot\cdot}$ und $''H_2O_2P_6$ eintritt. Diese Tatsache steht „mit früheren Beobachtungen an mehrbasischen an- „organischen Säuren im Einklang. Genaue Messungen „mit Lösungen vierbasischer anorganischer Säuren, „wie es hiernach die Unterphosphorsäure wäre, „liegen bisher nicht vor."

Rosenheim und Pinsker unterlassen es aus diesen Beobachtungen die nahe liegenden Schlüsse zu ziehen. Sie legen den Werten größere Bedeutung bei, die sie

[17]) Ber. 43. 2005. 1910.

[18]) Compt. rend. 1910. 150. 108.

aus der Molekularsgewichtsbestimmung einiger Ester der Unterphosphorsäure erhalten und welche gegen die doppelte Formel sprechen sollen.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der von ihnen verteidigten einfachen Formel lesen Rosenheim und Pinsker aus ihren Messungen des molekularen Leitvermögens des Unterphosphorsäuremonohydrats heraus und suchen in dieser Absicht Analogieschlüsse zu verwerten, in denen sie die Unterphosphorsäure zur Phosphorsäure, phosphorigen- und unterphosphorigen Säure in Beziehung setzen, ein Verfahren, das wohl kaum als ganz einwandfrei bezeichnet werden kann.

Die Widersprüche, die sich nach ihren eigenen Messungen der durch die Unterphosphorsäure verursachten molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, der Annahme der einfachen Formel entgegenstellen, suchen Rosenheim und Pinsker damit aus der Welt zu schaffen, daß sie eine weitere Annahme machen nämlich die, daß das Molekül H_2PO_3 in wässrigen Lösungen stark assoziiert sei und größere Komplexe bilde, also ähnliches Verhalten zeige, wie es für viele Fettsäuren schon bekannt ist.

Aus der Größe des molekularen Leitvermögens lassen sich sichere Schlüsse nicht ziehen, da die Werte in einem oder anderen Sinne gedeutet werden können.

Wenn man daher die Ergebnisse der exakten Messungen von allem hypothetischen Beiwerk loslöst, so bleiben auch nach der neuen Arbeit Rosenheims und Pinskers die Tatsachen bestehen, daß die Ester nach der einfachen Formel R_2PO_3 zusammengesetzt sind, während die kryoskopischen Messungen ganz eindeutig für die Existenz des größeren Moleküls $H_4P_2O_6$ in wässrigen Lösungen sprechen.

Es liegt meines Erachtens kein zwingender Grund vor, diese beiden experimentell erwiesenen Tatsachen

durch eine etwas gewaltsam erscheinende Hypothese zu verknüpfen, da sie sich gegenseitig in keiner Weise ausschließen und wenn Rosenheim und Pinsker glauben, daß auch der freien Unterphosphorsäure die einfache Formel $H_2 PO_3$ zukommt, so vermag ich darin eine Lösung dieser Frage nicht zu erblicken.

In Berücksichtigung aller genannten Verhältnisse erschien es mir am richtigsten, in vorliegender Arbeit die doppelte Formel $H_4 P_2 O_6$ beizubehalten.

Ueber verschiedene Darstellungsweisen der Unterphosphorsäure.

Zunächst stellte ich mir die Aufgabe, die wichtigeren Darstellungsarten der Unterphosphorsäure, bezw. des sauren unterphosphorsauren Natriums, einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Als solche kommen in erster Linie die von Pelletier[19]), Corne[20]), Salzer[21]), Drawe[22]) und Bansa[23]) angegebenen Methoden in Betracht.

A. Corne'sche Methode.

Corne[20]) machte als Erster die Beobachtung, daß durch die Einwirkung von gelben Phosphor auf eine

[19]) Crell Ann. 1796. 2. 447.
[20]) Journ. Pharm. Chim. (5) 6. 323.
[21]) Ann. 211. 1882. 2.
[22]) Ber. 21. 1881. 3401.
[23]) Z. anorg. Chem. 6. 1894. 128.

Kupfernitratlösung, die in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt wird, Unterphosphorsäure entsteht.

Nach seinen Angaben schmilzt der Phosphor bei ca. 70°, steigt infolge der eintretenden Gasentwicklung an die Oberfläche der Flüssigkeit und verbrennt sodann teilweise auf Kosten des im Kolben vorhandenen Luftsauerstoffs. Der Kolben wird vorteilhaft mit einem Kork, durch welchen ein rechtwinklich gebogenes Glasrohr geführt ist, verschlossen, so daß die Luft nur in beschränktem Maße zutreten kann. Nachdem das Schmelzen des Phosphors eingetreten ist, beginnt die Reaktion unter starkem Aufschäumen.

Nach Corne wird das Kupfernitrat durch die reduzierende Wirkung des Phosphors zersetzt unter Entwicklung von „Stickstoffdioxyd" und Bildung von metallischem Kupfer, Kupferphosphid, Phosphorsäure, phosphoriger Säure und geringen Mengen von Unterphosphorsäure. Als Reduktionsprodukt des Kupfernitrats bildet sich ferner noch Ammoniak.

Sobald die blaugefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsflüssigkeit wird dann vom abgeschiedenen Kupfer und Kupferphosphid abfiltriert und zur Hälfte mit Soda neutralisiert; beim Stehen oder schneller nach geringem Eindampfen der neutralisierten Lösung scheidet sich das saure unterphosphorsaure Natrium in Form von Krystallen ab.

Corne ging bei seinen Versuchen nicht vom käuflichen Kupfernitrat aus, sondern stellte sich eine Lösung des Salzes durch Behandeln von Kupferspänen mit Salpetersäure her. Über die Konzentration der so erhaltenen Lösung, ferner darüber, ob dieselbe durch Eindampfen von überschüssiger freier Säure befreit wurde, oder ob dieselbe noch überschüssige freie Säure enthielt, ein für den Verlauf der Reaktion sehr wesent-

licher Faktor, gibt Corne keinen weiteren Aufschluß. Ebenso versäumt er über die Menge Phosphor, die zur Ausführung des Versuches zur Anwendung kam, sowie über die Ausbeuten an saurem unterphosphorsaurem Natrium und die Dauer und den Chemismus der Reaktion zu berichten.

Corne's Arbeit wurde zum erstenmal eingehender von Paul Drawe[24]) wiederholt.

Drawe verwendete für seine Versuche eine 25%ige Lösung von käuflichem Kupfernitrat.

Nach seinen Angaben benötigt man 70 g Phosphor, um einen Liter einer solchen Lösung zu entfärben. Der Prozeß sei innerhalb 2—3 Stunden beendet und die Ausbeute an saurem unterphosphorsaurem Natrium 70 g. Nach Drawe's Berechnung entspricht diese Ausbeute 5,7 % des verbrauchten Phosphors. Dem Autor scheint jedoch ein Irrtum unterlaufen zu sein, denn unter Berücksichtigung seiner sonstigen Angaben berechnet sich, daß 19,7 % des angewandten Phosphors zur Bildung der Unterphosphorsäure bezw. des sauren Natriumsalzes verbraucht sein müßten.

Nachdem ich meine experimentellen Versuche über die Darstellungsweise der Unterphosphorsäure nach Corne beendet hatte, erschien die schon oben erwähnte Abhandlung Rosenheims und Pinskers[25]), die sich mit diesem Thema gleichfalls beschäftigt.

Auf Grund meiner zahlreichen experimentellen Versuche kann ich mich mit verschiedenen Angaben dieser beiden Autoren nicht einverstanden erklären.

So behaupten Rosenheim und Pinsker, das es ihnen nie gelang, eine wässrige Kupfernitratlösung nach der Corne'schen Reaktion vollständig zu entfärben und daß

---

[24]) Dissertation, Rostock 1888.

[25]) Ber. 43. 2005. und Dissertation, Berlin 1909.

sie erst nach Zusatz größerer Mengen von Salpetersäure (s = 1,4) das Ende des Prozesses herbeiführen konnten.

Ich möchte vorausschicken, daß ich sowohl bei selbst dargestelltem, als auch bei käuflichem Kupfernitrat ohne Salpetersäurezusatz stets Entfärbung erreichen konnte, allerdings verläuft bei einem Zusatz von Salpetersäure die Reaktion wesentlich leichter.

Rosenheim und Pinsker schlagen in ihrer jüngsten Publikation[26]) folgende Arbeitsmethode als die günstigste vor:

„In einem Rundkolben von ca. 3 l Inhalt über-
„gießt man 100 g Kupferspäne mit 100 ccm Wasser
„und 200 ccm Salpetersäure (1,4). Nachdem die
„zunächst sehr heftig beginnende Reaktion sich etwas
„gemäßigt hat, trägt man in die noch 50°—70° warme
„Lösung in kleinen Stücken vorsichtig Stangenphos-
„phor ein, der durch mehrtägiges Stehen am Sonnen-
„lichte mit einer Schicht roten Phosphor überzogen
„wird. Der Kolben wird, um den Luftzutritt zu
„beschränken, am besten durch einen Trichter lose
„verschlossen. Bei Zusatz des Phosphors tritt natur-
„gemäß eine Steigerung der Reaktion ein, und die
„von der Auflösung des Kupfers herrührenden roten
„Dämpfe werden durch farbloses Stickoxyd verdrängt.
„Wird die Reaktion zu heftig und entweichen Phos-
„phordämpfe, so mäßigt man die Wärme durch Zu-
„satz geringer Wassermengen. Läßt die Entwicklung
„zu sehr nach, so wird die Reaktion durch Eintauchen
„des Kolbens in warmes Wasser wieder belebt.
„Ist alles Kupfer als Kupferphosphid und Kupfer-
„schwamm aus der Lösung abgeschieden und diese
„mithin farblos geworden, so gießt man die Lauge

[26]) Ber. 43. 2005. 1910.

„ab, neutralisiert die Hälfte mit Natriumkarbonat und „erhält nach Zusatz der anderen Hälfte aus der „Lösung reines Dinatriumsubphosphat. Durch Zu„satz von Salpetersäure zum Rückstand regeneriert „man die Kupfernitratlösung, mit der man dieselbe „Reaktion wiederholt."

Es drängte sich mir die Vermutung auf, daß bei Gegenwart eines Überschusses von freier Salpetersäure einer besseren Ausnutzung des Kupfers ein Verlust durch die zu weit gehende Oxydationswirkung der Säure auf den Phosphor und die schon gebildete Unterphosphorsäure gegenüber stehen und da letztere Prozesse wahrscheinlich leichter verlaufen, diese Arbeitsweise statt einer Vermehrung eine Verminderung der Ausbeute bewirken müsse. Meine experimentellen Erfahrungen haben diese Vermutung bestätigt.

Eine weitere Verminderung der Ausbeute an Unterphosphorsäure nach der Arbeitsweise Rosenheims und Pinskers schien mir ferner darin begründet, daß durch eine relative Mehrung des Gehaltes an orthophosphorsaurem Natrium in dem Reaktionsprodukt die Krystallisierfähigkeit des Subphosphates beeinträchtigt wird. In der Tat scheidet sich das Dinatriumsubphosphat aus einer Lösung, die viel orthophosphorsaures Natrium enthält, nur schwierig aus.

Leider standen mir, da die jüngste Publikation Rosenheims und Pinskers während der akademischen Ferien erschien, keine Hilfsmittel zur Verfügung, um ihre Arbeitsweise nachzuprüfen.

Nach Rosenheims und Pinskers Beobachtungen hat das von ihnen angegebene Verfahren „den Übel„stand, daß es sorgfältigster Beaufsichtigung bedarf, „da bei der sehr stürmisch verlaufenden Reaktion sonst „leicht Entzündungen eintreten und außerdem große „Mengen von Phosphordämpfen entweichen."

Für ein eingehendes Studium der Corne'schen Reaktion schien mir es vor allem wichtig, durch systematische Variation der Komponenten das Maximum der Ausbeuten an Unterphosphorsäure bezw. des sauren unterphosphorsauren Natriums zu ermitteln.

Als zu beobachtende Faktoren kommen in Betracht:

1) der Verbrauch an Phosphor,
2) die Menge und Konzentration der Kupfernitratlösung,
3) die Art und Dauer der Erhitzung.

Zur Herstellung der Kupfernitratlösung verwendete ich käufliches Kupfernitrat größter Reinheit (Kahlbaum). Im übrigen hielt ich mich bei meinen Versuchen an Corne's Angaben, die ja durch Draves Arbeit keine wesentlichen Änderungen erfahren haben.

Ich konnte durch zahlreiche Versuche ermitteln, daß es vorteilhaft ist, gleich zu Beginn der Darstellung eine große Menge Phosphor zuzugeben. Allerdings ist dann ein entsprechend großer Kolben nötig, da die Reaktion stürmischer verläuft. Andererseits verkürzt man dadurch die Reaktionsdauer, ein Umstand, der die Ausbeute nur erhöhen kann.

Um eine etwaige nachträgliche Oxydation der gebildeten Unterphosphorsäure zu vermeiden, ließ ich nach Vollendung des Prozesses das Reaktionsgemisch im Kohlensäurestrom erkalten.

I.

Versuche mit einer 50%igen Kupfernitratlösung

:| auf wasserfreies Salz berechnet. |:

Zu diesen Versuchen verwendete ich je 500 ccm der 50%igen Lösung. Ich brachte dieselbe in einen

3 Liter fassenden Stehkolben zunächst mit 25 g gelben Phosphor zusammen und erwärmte im Wasserbad.

Bei ca 50° schmolz der Phosphor und verbrannte zum Teil auf Kosten des im Kolben vorhandenen Luftsauerstoffs. Gleichzeitig setzte nun auch die Reaktion ein, die unter ungemein stürmischer Stickoxydentwicklung verlief. Das Schäumen war so stark, daß der ganze 3 Liter fassende Kolben von der Reaktionsflüssigkeit ausgefüllt wurde. Durch die Heftigkeit des Prozesses wurden sogar Phosphorteilchen aus dem aufgesetzten Glasrohr herausgeschleudert. Selbst durch starkes Kühlen gelang es nicht, die Heftigkeit der Reaktion soweit zu mäßigen, daß sie sich bequem regulieren ließ. Erst nachdem der zugegebene Phosphor vollkommen verbraucht war, trat ein Stillstand der Reaktion ein.

Der Kolbeninhalt bildete nun einen dicken Brei von grünlich-weißer Farbe, durchsetzt von ausgeschiedenem metallischem Kupfer.

Um nun mit weiteren Mengen von Phosphor die Reaktion wieder einleiten zu können, mußte dieser Brei mit Wasser verdünnt werden. Da sich aber infolge der lebhaften Verdampfung die Reaktionsmasse wiederholt zur Breikonsistenz verdickte, mußte immer wieder Wasser zugefügt werden. Um das Ende des Prozesses herbeizuführen, war im Ganzen ein Zusatz von 500 ccm Wasser nötig, wodurch natürlich die Kupfernitratlösung stark verdünnt wurde.

Von diesem Mißstande abgesehen ist bei Verwendung der 50 %igen Lösung die Reaktionsdauer eine unverhältnismäßig lange und die Ausbeuten sind infolgedessen sehr gering.

Ergebnis. Durchschnittlich erzielte ich bei einem Verbrauch von 130 g Phosphor und 500 ccm der 50%igen Kupfernitratlösung bei einer Reaktionsdauer

von 15—17 Stunden eine Ausbeute von 12—15 g saurem unterphosphorsaurem Natrium, das eine Reinheit von 97,4%—98,6% aufwies. Von dem in Reaktion getretenen Phosphor waren also nur 1,82%—2,28% zur Bildung des Salzes verbraucht worden.

II.

Versuche mit einer 25%igen Kupfernitratlösung.

Die Versuche mit einer 25%igen Kupfernitratlösung führte ich mehrmals mit je 500 ccm und mit je 1000 ccm Lösung aus.

Die Ergebnisse sind hier ebenfalls keine befriedigenden, doch ging die Reaktion besonders bei Anwendung von 500 ccm Lösung sehr rasch vor sich und blieb jederzeit in normalen Grenzen, sodaß mit einiger Übung diese Versuche ohne besondere Schwierigkeiten durchgeführt werden können.

A. Bei den Versuchen mit 500 ccm Lösung gab ich gleich zu Beginn der Reaktion 25 g gelben Phosphor zu. Nachdem derselbe geschmolzen war, begann unter mäßiger Stickoxydentwicklung die Reaktion. Dieselbe verlief in ganz normalen Grenzen und innerhalb verhältnismäßig sehr kurzer Zeit war die vollständige Entfärbung der Kupfernitratlösung erreicht.

Ergebnis: Bei Anwendung von 500 ccm Lösung konnte ich bei einem Verbrauch von 50 g Phosphor innerhalb 1—2 Stunden eine Ausbeute von 7—8 g 97,9%igem Natriumsalz erhalten. Hierbei waren also 2,76%—3,16% des angewandten Phosphors zur Bildung des Salzes verbraucht worden.

B. Zur Durchführung der Versuche mit 1000 ccm einer 25%igen Kupfernitratlösung setzte ich gleich zu Anfang der Darstellung 40—50 g gelben Phosphor zu.

Der Verlauf der Reaktion war auch hier sehr gleichmäßig, die Reaktionsdauer aber unverhältnismäßig lang.

Ergebnis: Um 1000 ccm einer 25%igen Kupfernitratlösung zu entfärben, waren 110 g Phosphor nötig, der Prozeß beanspruchte 5—6 Stunden, die Ausbeuten betragen 13—14 g 97,5%iges Salz, zu dessen Bildung 2,3%—2,5% des angewandten Phosphors verbraucht wurden.

Es ist aus diesen Versuchen ersichtlich, daß die Ausbeute an saurem unterphosphorsaurem Natrium mit Steigerung der Menge der angewandten Kupfernitratlösung abnimmt. Dies läßt sich wohl darauf zurückführen, daß, wie schon oben erwähnt wurde, eine verlängerte Reaktionsdauer stets eine vermehrte Bildung von Natriumphosphat zur Folge hat.

III.
Versuche mit einer 12,5%igen Kupfernitratlösung.

Diese Versuche führte ich ebenfalls mit je 500 ccm und je 1000 ccm der 12,5%igen Lösung aus. Im allgemeinen konnte ich auch bei dieser Konzentration eine verhältnismäßig lange Reaktionsdauer und eine deshalb geringere Ausbeute feststellen. Die Heftigkeit der Reaktion war aber lange nicht so groß, wie bei den 50%igen und 25%igen Lösungen.

A. Zur Entfärbung von 500 ccm der 12,5%igen Kupfernitratlösung setzte ich auf Grund eines Vorversuches sofort die nötige Menge Phosphor (25 g) zu.

In der ersten halben Stunde ging der Prozeß sehr rasch vor sich, doch bald trat ein gewisser Stillstand ein. Die Reaktionsflüssigkeit war dann nur noch schwach grün gefärbt, aber erst durch langes anhaltendes Erhitzen (2–3 Stunden) gelang es mir, die vollständige Entfärbung zu erzielen.

Wie schon erwähnt, waren zur Durchführung dieses Versuches 25 g Phosphor nötig. Die Reaktion war innerhalb 3—4 Stunden vollendet, und ich erhielt 3—3,5 g ca. 98,5 %iges Salz. Es waren also 2,37 % — 2,76 % des verbrauchten Phosphors zur Bildung des sauren unterphosphorsauren Natriums herangezogen worden.

B. Die gleichen Beobachtungen, wie unter A angegeben, konnte ich auch bei Verwendung von 1000 ccm der 12,5 %igen Kupfernitratlösung machen.

1 Liter der 12,5 %igen Lösung brauchten zur Entfärbung durchschnittlich 52 g Phosphor, das Ende des Prozesses war innerhalb 6—7 Stunden erreicht, die Ausbeute betrug nur 5—6 g 98 %iges Salz. Es beteiligten sich hier also 1,89 % — 2,28 % des zugegebenen Phosphors an der Bildung des Salzes.

Eine stärkere Verdünnung der Kupfernitratlösung bietet also, wie aus den Versuchen mit einer 12,5 %igen Lösung ersichtlich ist, keine Vorteile.

Zusammenstellung der Resultate.

%-Gehalt d. Lsg. an $Cu(NO_3)_2$	Angew. $Cu(NO_3)_2$-lösung	Verbrauch an Phosphor	Reaktionsdauer	Ausbeute	Reinheit des Salzes	% P zur Bildung des $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$
50 %	500 ccm	130 g	15-17 St.	12-15 g	97,4 bis 98,6 %	1,8—2,3 %
25 „	500 „	50 „	1—2 „	7—8 „	97,9 „	2,8—3,2 „
25 „	1000 „	110 „	5—6 „	13-14 „	97,5 „	2,3—2,5 „
12,5 „	500 „	25 „	3—4 „	3-3,5 „	98,5 „	2,4—2,8 „
12,5 „	1000 „	52 „	6—7 „	5—6 „	98 „	1,9—2,3 „

Wie aus obiger Zusammenstellung deutlich hervorgeht, verläuft die Darstellung der Unterphosphorsäure bezw. des sauren unterphosphorsauren Natriums nach der Methode Corne am günstigsten bei Verwendung von 500 ccm einer 25%igen Kupfernitratlösung.

Der Vorzug dieser Konzentration und Menge des Kupfernitrats ist darin begründet, daß der Prozeß innerhalb kurzer Zeit ohne besondere technische Schwierigkeiten durchzuführen ist und man doch verhältnismäßig gute Ausbeuten erzielt.

Es gelang mir aber nie, so oft ich auch den Versuch wiederholte, die Ausbeute von 70 g Salz mit einem Liter 25%iger Kupfernitratlösung und 70 g Phosphor zu erzielen, die Drawe[27]) in seiner Arbeit angibt und es ist mir nicht möglich, eine sichere Erklärung dafür zu finden, daß meine Ausbeuten nie über 14 g bei den sonst gleichen Bedingungen hinausgingen.

Vielleicht reinigte Drawe das erhaltene Salz nicht genügend und wog phosphorsaures Natrium mit. Möglicherweise spielten auch Verunreinigungen der von ihm angewandten Kupfernitratlösungen eine Rolle. Leider macht Drawe über deren Reinheit und die Reinheit seines Salzes keine Angaben.

Trotz der verhältnismäßig guten Resultate, die ich mit 500 ccm einer 25%igen Kupfernitratlösung erzielte, steht auch hier die Ausbeute, obwohl sie innerhalb kurzer Zeit erreicht wird, in gar keinem Einklang mit der Menge des verbrauchten Materials, sowie zu den Schwierigkeiten der Versuche. Auf keinen Fall ist Cornes Methode dazu geeignet, größere Mengen des Salzes darzustellen, sie ist im Großen und Ganzen, wenn man die Resultate der Salzer-Drawe'schen Methode, die später besprochen werden soll, in Vergleich zieht,

[27]) Dissertation, Rostock 1888.

nur als eine Bildungsweise der Unterphosphorsäure zu betrachten.

Ueber den Chemismus der Corne'schen Reaktion.

Der Chemismus der Corne'schen Reaktion läßt sich wohl kaum erschöpfend erklären.

Nach Corne[28]) soll der Phosphor unter Stickstoffdioxydentwicklung auf die Kupfernitratlösung einwirken, als weitere Reaktionsprodukte bilden sich Phosphorsäure, phosphorige Säure und Unterphosphorsäure, sowie geringe Mengen von Ammoniak.

Drawe[29]) untersuchte die Reaktionsprodukte näher und gibt noch metallisches Kupfer und Kupferphosphid außer den erstgenannten Verbindungen an. Ferner spricht Drawe davon, daß der Prozeß unter Entwicklung von Stickstoffoxyd vor sich geht. Diese Beobachtung kann ich vollkommen bestätigen.

Bei meinen sämtlichen Versuchen konnte ich konstatieren, daß der Kolben, solange die Reaktion im vollen Gange war, mit einem farblosen Gase erfüllt war. Erst bei dem Austritt des Gases an Luft, nahm es die braune Farbe des Stickstoffdioxydes an, oder auch, wenn durch äußerliche Abkühlung des Kolbens Luft eingesaugt wurde. Was die anderen Reaktionsprodukte anlangt, so bekam ich dieselben wie Corne und Drawe. Keiner der beiden Autoren hat es aber versucht, die Bildungsweise der Unterphosphorsäure durch Gleichungen darzustellen.

---

[28]) Journ. Pharm. Chim. (5). 6. 323.
[29]) Dissertation, Rostock 1890.

Als Reaktionsprodukte treten auf:

1) Phosphorsäure H_3PO_4,
2) phosphorige Säure H_3PO_3,
3) Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$,
4) metallisches Kupfer Cu,
5) Kupferphosphid Cu_3P_2,
6) Stickstoffoxyd NO,
7) Ammoniak NH_3.

Die Entstehung der drei Säuren kann man sich nach folgenden Formeln erklären:

1) $5\,Cu(NO_3)_2 + 8\,P + 12\,H_2O = \underline{8\,H_3PO_4} + 10\,NO + 5\,Cu.$
2) $3\,Cu(NO_3)_2 + 8\,P + 12\,H_2O = \underline{8\,H_3PO_3} + 6\,NO + 3\,Cu.$
3) $Cu(NO_3)_2 + 2\,P + 2\,H_2O = \underline{H_4P_2O_6} + 2\,NO + Cu.$

Es findet also durch den Phosphor eine Reduktion des Kupfernitrats unter Entwicklung von Stickstoffoxyd und Ausscheidung von metallischem Kupfer statt, wobei sich je nach den verschiedenen Bedingungen die drei Säuren bilden, und zwar, wie die Versuche lehren, tritt die Unterphosphorsäure nur in geringen Mengen auf.

Ammoniak, das ebenfalls nur in geringen Mengen entsteht, bildet sich ebenfalls durch Reduktion des Kupfernitrats durch Phosphor. Diese Reduktion des Kupfernitrats kann gedacht werden unter Bildung von metallischem Kupfer und auch von Kupferphosphid.

1) a) $15\,Cu(NO_3)_2 + 16\,P_4 + 126\,H_2O = \underline{5\,Cu_3P_2} + 24\,H_3PO_4 + 30\,(NH_4)\,H_2PO_4.$
   b) $5\,Cu(NO_3)_2 + 6\,P_4 + 66\,H_2O = \underline{5\,Cu} + 14\,H_3PO_4 + 10\,(NH_4)\,H_2PO_4.$
2) a) $6\,Cu(NO_3)_2 + 10\,P_4 + 72\,H_2O = \underline{2\,Cu_3P_2} + 24\,H_3PO_3 + 12\,(NH_4)\,H_2PO_3.$
   b) $2\,Cu(NO_3)_2 + 3\,P_4 + 24\,H_2O = \underline{2\,Cu} + 8\,H_3PO_3 + 4\,(NH_4)\,H_2PO_3.$

Das Ammoniak entweicht natürlich nicht frei als solches, sondern verbindet sich mit den stärksten der auftretenden Säuren.

Ferner könnte man sich die Bildung des Kupferphosphids noch so erklären, daß das Kupfernitrat unter Entwicklung von Stickstoffoxyd zu Kupferphosphid unter gleichzeitiger Bildung der drei Säuren reduziert wird.

1) $30\ Cu(NO_3)_2 + 17\ P_4 + 72\ H_2O = \underline{10\ Cu_3P_2} + 60\ NO + 48\ H_3PO_4.$

2) $6\ Cu(NO_3)_2 + 5\ P_4 + 24\ H_2O = \underline{2\ Cu_3P_2} + 12\ NO + 16\ H_3PO_3.$

3) $6\ Cu(NO_3)_2 + 4\ P_4 + 12\ H_2O = \underline{2\ Cu_3P_2} + 12\ NO + 6\ H_4P_2O_6.$

Schließlich kann man die Bildung des Kupferphosphids noch darauf zurückführen, daß elementarer Phosphor direkt auf das ausgeschiedene Kupfer einwirkt.

$$3\ Cu + 2\ P = Cu_3P_2.$$

Aus den obigen Gleichungen geht hervor, daß bei Bildung von relativ geringen Mengen von metallischem Kupfer und Kupferphosphid beträchtliche Mengen von Phosphorsäure und phosphoriger Säure gebildet werden.

Eine Formel, die den ganzen Verlauf der Reaktion klar deutet, ist wohl kaum aufzustellen, denn einerseits spielen sich die verschiedenen Versuche sehr unregelmäßig ab und ferner ist es sehr schwierig, das von unverbrauchten kleinen Phosphorteilchen nie ganz freie Reaktionsprodukt quantitativ zu untersuchen.

Obige Gleichungen sollen nur dartun, wie der Phosphor auf eine Kupfernitratlösung bei den aufgestellten Bedingungen einwirken kann oder was dasselbe ist, wie der gelbe Phosphor durch die oxydierende Wirkung des Kupfernitrats zu den erwähnten Säuren oxydiert werden kann.

Zur Theorie der Corne'schen Reaktion.

Bei dem experimentellen Studium der Bildungsweise der Unterphosphorsäure nach Corne drängte sich mir die Frage auf, ob bei der Bildung der Unterphosphorsäure das Wesentliche die Gegenwart des Jons NO_3 oder die Anwesenheit von Kupfer-Jonen ist.

Ich behandelte deshalb auf die gleiche Art und Weise gelben Phosphor mit einer Kupfersulfatlösung.

Nachdem der Phosphor geschmolzen war und die Lösung eine Temperatur von ca. 70° erreicht hatte, ging beim Schütteln des Kolbens die Entfärbung der Kupfersulfatlösung unter Ausscheidung von metallischem Kupfer momentan vor sich, ohne daß eine Gasentwicklung auftrat.

Bei der Prüfung der Reaktionsflüssigkeit auf Unterphosphorsäure erwies sie sich als vollkommen frei davon.

Meine Vermutung, daß das Kupferjon einen wesentlichen Anteil an der Reaktion habe, bestätigte sich also nicht.

Die Bildung der Unterphosphorsäure ist sonach in der Hauptsache nur auf eine Wirkung des NO_3-Jons zurückzuführen.

Die weitere Verfolgung dieses Ergebnisses veranlaßte mich, mit verschiedenen anderen Nitraten Versuche anzustellen.

Zuerst verwendete ich hierzu Wismutnitrat. Eine schwach salpetersaure Lösung dieses Nitrates behandelte ich unter Beobachtung der gleichen Bedingungen, wie bei Verwendung von Kupfernitrat mit gelbem Phosphor.

Es trat, nachdem der Phosphor geschmolzen war, Zersetzung des Salzes unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages ein. Ferner entwickelte sich Stickstoffoxyd. Nachdem das Wismutnitrat vollständig zersetzt war, filtrierte ich den entstandenen Bodenkörper ab. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff machte ich aus demselben die Säuren frei und neutralisierte das Säuregemisch zur Hälfte mit Soda. Nach 1—2 Tagen schieden sich Krystalle ab, die die gleichen Krystallformen, wie saures unterphosphorsaures Natrium aufwiesen, und auch die spezifischen Reaktionen auf Unterphosphorsäure zeigten.

Die gleichen Beobachtungen konnte ich auch bei Verwendung einer schwach salpetersauren Bleinitratlösung machen. Bei Verwendung einer neutralen Bleinitratlösung entstand ebenfalls ein weißer Niederschlag, der aber nur sehr geringe Mengen an Unterphosphorsäure enthielt.

Nach Philipp[30]) ist ferner die Bildung der Unterphosphorsäure durch Einwirkung von gelben Phosphor auf eine salpetersaure Silbernitratlösung bekannt.

Rosenheim und Pinsker[31]) haben nach ihrer jüngsten Publikation Versuche analog der Corne'schen Reaktion mit Lösungen der Nitrate des Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts, des zweiwertigen Quecksilbers und des dreiwertigen Eisens angestellt. Nach ihren Beobachtungen tritt bei Anwendung dieser Nitrate keine Bildung von Unterphosphorsäure ein und Rosenheim und Pinsker vermuten deshalb, daß eine spezifische, wahrscheinlich katalitische Wirkung des Silbers und Kupfers vorliegt.

Wie aber aus meinen Versuchen hervorgeht, ist

---

[30]) Ber. 16. 749. (1883).
[31]) Ber. 43. 2005. (1910).

die Bildung der Unterphosphorsäure nicht auf eine besondere Eigenschaft des Kupfer- und Silber-Jons zurückzuführen, sondern vielmehr auf die Oxydationswirkung verschiedener Nitrate.

Als wirksames Prinzip darf daher wohl mit großer Wahrscheinlichkeit das Jon NO_3 angesehen werden, während dem Metall mehr sekundäre Bedeutung zukommt.

B. Methode nach Bansa.

Nach Bansas[32]) Angaben werden 5—6 cm lange Phosphorstangen der Länge nach durchbohrt und durch die Bohrungen derselben Bindfäden gezogen. Um die so vorbereiteten Phosphorstangen frei beweglich aufzuhängen, führt man die Fäden durch die Löcher eines schwach konischen Porzellangefäßes, dessen Boden siebartig durchlöchert ist. Auf der anderen Seite des Porzellangefäßes können die Fäden durch Korkstopfen so festgehalten werden, daß sie leicht verlängert oder verkürzt werden können.

Bansa befestigte auf diese Weise ca. 20 Phosphorstangen und verstopfte einen Teil der Löcher des Porzellangefäßes so, daß die Luft nur beschränkten Zutritt hatte, nachdem er das Ganze über ein 1 Liter 25%ige Natriumazetatlösung enthaltendes Glasgefäß gestülpt hatte.

Die Phosphorstangen läßt man ca. 1 cm über die Flüssigkeitsoberfläche hinausragen. Den Apparat stellt man dann so vorbereitet an einen kühlen Ort (6—8°).

Sind die Phosphorstangen nun bis zum Flüssigkeitsspiegel wegoxydiert, so bringt man sie in ein zweites mit Natriumazetatlösung gefülltes Glasgefäß

[32]) Z. anorg. Chem. 6. 1894. 128.

und richtet sie wieder so ein, daß sie ca. 1 cm über die Flüssigkeitsoberfläche hinausragen. Auf diese Art und Weise kann man eine kontinuierliche Darstellung des sauren unterphosphorsauren Natriums erreichen, die Bansa hauptsächlich zur Darstellung größerer Mengen von diesem Salz empfiehlt.

So verlockend einfach auch diese Art der Darstellung des sauren unterphosphorsauren Natriums erscheint, so weist sie doch verschiedene Übelstände auf, die mich veranlaßten, diese Methode bald wieder zu verlassen.

Zunächst ist die Durchbohrung der Phosphorstangen mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Dieselben können sich, auch wenn man große Vorsicht walten läßt, sehr leicht entzünden, zudem man ja den Phosphor auf ca. 20° erwärmen muß, damit er seine Sprödigkeit verliert. Abgesehen davon werden trotz des Anwärmens die Stangen nie so weich, daß das Durchbohren leicht von statten geht.

Ich griff infolgedessen zu einem anderen Hilfsmittel.

In beiderseits offenen Glasröhren, deren eines Ende mit einem Kork verschlossen war, schmolz ich in einem mäßig warmen Wasserbade die Phosphorstangen um. Sobald der Phosphor geschmolzen war, steckte ich einen dünnen Glasstab hinein und ließ erkalten. So konnte ich innerhalb kurzer Zeit bei Beobachtung einiger Vorsicht mit Leichtigkeit durchbohrte Phosphorstangen haben, ich brauchte die neuen Stangen nur aus den Glasröhren herauszustoßen und den Glasstab zu entfernen. Beides ging sehr leicht.

Abgesehen von den Vorbereitungen, die auf diese Weise wesentlich vereinfacht wurden, zeigte diese Darstellungsweise noch einen anderen Mißstand, der nur schwer zu beseitigen sein dürfte.

Sobald nämlich der Apparat in der angegebenen Weise hergerichtet war, entzündete sich trotz aller Vorsicht die eine oder die andere Phosphorstange und meistens brannten dann sämtliche Fäden ab. Den gleichen Übelstand konnte ich selbst dann beobachten, wenn ich den Apparat in dem kühlen Raum zusammenstellte, nachdem auch die Natriumazetatlösung die niedere Temperatur angenommen hatte.

Nur ein einziges Mal blieben wie durch Zufall einige Phosphorstangen intakt. Die Ausbeute war nur mäßig.

Wegen der angegebenen Schwierigkeiten ist diese Methode nicht zu empfehlen.

C. Methode nach Pelletier.

Eine weitere Methode zur Darstellung der Unterphosphorsäure, die ich in den Kreis meiner Versuche zog, war die von Pelletier[33]) angegebene.

Nach derselben werden dünne Phosphorstangen in beiderseits offene Glasröhren, die an einem Ende trichterförmig ausgezogen sind, gesteckt. Mehrere so beschickte Glasröhren bringt man auf einen Trichter, der auf einer Flasche aufsitzt und stellt diese auf eine mit Wasser gefüllte Schale, die mit einer Glasglocke überdeckt ist, so daß die Luft nur in beschränktem Maße Zutritt hat. Die Oxydation des Phosphors nach dieser Methode geschieht zweckmäßig ebenfalls nur bei niederer Temperatur (6—8°).

Nach längerer Zeit sammelt sich in der Flasche eine saure Flüssigkeit an, die neben Phosphorsäure und phosphoriger Säure geringe Mengen von Unterphosphorsäure enthält. Durch entsprechende Neutralisation mit Soda oder Versetzen mit einer Natriumazetatlösung

erhält man aus dieser sauren Flüssigkeit das saure unterphosphorsaure Natrium.

Ich änderte diese Methode in der Weise ab, daß ich die Flaschen zur Hälfte mit einer kaltgesättigten Natriumazetatlösung füllte, so daß sich sofort das saure unterphosphorsaure Natrium bilden konnte. Auf diese Weise wird die Oxydation der entstehenden Unterphosphorsäure vermieden und man erzielt deshalb bessere Ausbeuten.

Nach ca. 8 Tagen hat sich in der Flasche eine Krystallkruste gebildet, die bei einem Verbrauch von ca. 15—20 g Phosphor 5—6 g reines Salz (97%—98%) ergab.

Wie sich aus diesem Resultat berechnen läßt, werden zur Bildung des sauren unterphosphorsauren Natriums nach der von mir abgeänderten Methode Pelletier's 5%—6% des angewandten Phosphors verbraucht.

Die Ausnutzung des Phosphors zur Bildung von Unterphosphorsäure ist hier also eine wesentlich günstigere als nach der Methode von Corne.

Wenn man mehrere auf oben beschriebene Art und Weise hergerichtete Flaschen unter einer großen Glasglocke vereinigt, so kann man mit jeder Beschickung auf eine verhältnismäßig gute Ausbeute rechnen. Diese Darstellungsart der Unterphosphorsäure hat außerdem den Vorzug, daß sie gar keine weitere Sorgfalt verlangt.

Außer nach der Salzer-Drawe'schen Methode, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird, stellte ich einen großen Teil des als Ausgangsmaterial für meine weiteren Versuche dienenden sauren unterphosphorsauren Natriums nach dieser Methode dar, mit der von mir getroffenen Abänderung.

D. Methode nach Salzer-Drawe.

Die von Salzer[34]) zuerst erwähnte, von Drawe[35]) etwas abgeänderte Darstellungsweise des sauren unterphosphorsauren Natriums besteht darin, daß Phosphorstangen bei niederer Temperatur (6—8°) über einer 25%-igen Natriumazetatlösung einer langsamen Oxydation durch den Luftsauerstoff ausgesetzt werden.

Man bringt zu diesem Zwecke ca. 8 cm lange Phosphorstangen in ca. 10 cm hohe und 5 cm weite Pulvergläser und füllt diese soweit mit 25%-iger Natriumazetatlösung an, daß die Phosphorstangen noch ca. 1 cm über die Flüssigkeitsoberfläche hinausragen.

Mehrere so vorbereitete Flaschen stellt man in einen hohen Steinguttopf, bedeckt denselben mit einer Glasplatte, die einige Millimeter vom Rande des Topfes absteht, sodaß der Luft etwas Zutritt gestattet ist. Den so beschickten Topf bringt man in einen Raum, dessen Temperatur 6—8° beträgt und läßt ihn mehrere Tage stehen.

Der Topf füllt sich zunächst infolge der Oxydation des Phosphors mit weißen Dämpfen von Phosphorsäure an und der Luft wird so der größte Teil ihres Sauerstoffgehaltes entzogen, sodaß ein Entzünden der Phosphorstangen nicht mehr eintreten kann. Nach 7—8 Tagen ist der Phosphor bis zur Flüssigkeitsoberfläche wegoxydiert, der Boden der Flaschen und die Phosphorstangen sind mit einer starken Krystallkruste, die aus saurem unterphosphorsaurem Natrium besteht, bedeckt. Dieselben sammelt man und dampft die Flüssigkeit noch etwas ein, wodurch noch weiteres Salz auskrystallisiert.

---

[34]) Ann. 211. 1882. 2.
[35]) C.-B. 1889. I. 179.

Ich erhielt nach dieser Arbeitsweise ein Salz, das nach einmaliger Umkrystallisation eine sehr hohe Reinheit aufwies, durchschnittlich 99,3% - 99,5%.

Um den Versuch in quantitativer Beziehung zu prüfen, füllte ich einen Steinguttopf mit 20 auf oben beschriebene Weise beschickten Flaschen.

Für je ein Glas erhielt ich bei einem Verbrauch von 5 g Phosphor 1,5 g bis 2 g saures Natriumsubphosphat, es waren also zur Bildung des Salzes etwa 6%—8% des in Reaktion gegebenen Phosphors benötigt worden. Bei einer Beschickung von 4 Töpfen mit je 20 Flaschen konnte ich jederzeit auf eine Ausbeute von 110 g—150 g Salz rechnen.

Wenn man berücksichtigt, daß die Töpfe nur alle 7—8 Tage einmal gefüllt werden müssen, und daß eine verhältnismäßig sehr gute Ausbeute bei geringem Materialverbrauch erzielt wird, ferner, daß diese Darstellungsweise mit fast kar keinen technischen Schwierigkeiten verknüpft ist, so verdient sie sicher den Vorzug vor allen anderen bis jetzt bekannten Methoden. Man hat nur darauf zu achten, daß der Raum, in dem die Töpfe stehen, eine gleichmäßig niedere Temperatur, am besten 6—8°, besitzt. —

Anhang.

In der mehrfach zitierten jüngsten Arbeit Rosenheims und Pinskers[36]) wird eine neue Darstellungsweise der Unterphosphorsäure besprochen. Ich konnte leider aus den schon oben erwähnten Gründen dieselbe nicht experimentell nachprüfen, doch möchte ich nicht versäumen, mit wenigen Worten darauf einzugehen.

[36]) Ber. 43. 2005. 1910.

Rosenheim und Pinsker wiesen schon in ihrer ersten Abhandlung[37]) darauf hin, daß die Bildung der Unterphosphorsäure nach Corne „prinzipiell identisch „wäre mit der Bildung der Unterphosphorsäure durch „beschränkten Luftzutritt zu gelben Phosphor und „es käme nur darauf an, dasjenige Oxyd des Stick„stoffs aufzufinden, dessen Oxydationspotential gerade „dazu geeignet wäre, den gelben Phosphor zu Unter„phosphorsäure zu oxydieren."

In ihrer jüngsten Publikation berichten sie über dahin zielende Versuche. Sie ließen die verschiedenen Oxyde des Stickstoffs auf gelben Phosphor einwirken, die erhoffte Bildung der Unterphosphorsäure trat jedoch nicht ein. Die angestellten Versuche lehrten aber, daß die Bildung der Unterphosphorsäure durch ein Oxydationsmittel ermöglicht scheint, dessen Oxydationspotential geringer ist als das der konzentrierten Salpetersäure.

Rosenheim und Pinsker suchten nun diese Frage mittels der anodischen Oxydation zu lösen.

„Verwendet wurden Metallphosphide und es zeigte „sich, daß tatsächlich bei der Elektrolyse eines schwach „angesäuerten Bades zwischen einer Anode aus „Metallphosphid und einer Kathode aus dem in dem „Phosphid enthaltenen Metall bei gewöhnlicher „Temperatur und einer mittleren Polspannung von „3—10 Volt sich in guter, vorläufig noch etwas „schwankender Ausbeute (bisweilen bis 60% der „Theorie) Unterphosphorsäure bildet."

Rosenheim und Pinsker stellten mit verschiedenen Metallphosphiden Versuche an und gelangten zu dem Resultat, daß bei der angegebenen Polspannung sich nur die Phosphide schwach elektropositiver Metalle

[37]) Dissertation, Berlin 1909.

am besten eignen. Am günstigsten erwies sich das Kupferphosphid, wie es zur Herstellung von Kupferbroncen technisch gewonnen wird.

Die Oxydation muß in einem sauren Bade vorgenommen werden, und es bewähren sich Bäder von 1—2% Schwefelsäure oder 3—5% Ameisensäure bei einer Temperatur von 15° am besten.

Es bildet sich nur Unterphosphorsäure neben Phosphorsäure; phosphorige Säure und unterphosphorige Säure entstehen in kaum nachweisbaren Spuren.

Die Reaktionsdauer ist allerdings eine ungewöhnlich lange. (1—6 Tage.)

Nach den Mitteilungen Rosenheims und Pinskers wäre ihre Methode als sehr günstig zu bezeichnen. Aber ohne Zweifel erfordert sie größere Aufmerksamkeit und Sorgfalt als jene von Salzer-Drawe, mit der ich sehr gute Resultate erzielte.

Auf alle Fälle liegen bis heute über die elektrolytischen Darstellungsweisen der Unterphosphorsäure nach Rosenheim und Pinsker noch keine definitiven Angaben in quantitativer Beziehung vor und mag sie auch zu den besten Hoffnungen berechtigen, so ist doch vorläufig keine Veranlassung gegeben, sie der Salzer-Drawe'schen Methode vorzuziehen, deren kaum zu übertreffende Einfachheit bei relativ guten Ausbeuten sie zur Darstellung, auch von größeren Mengen von Unterphosphorsäure und deren Salzen, durchaus geeignet erscheinen lassen.

Eigenschaften und charakteristische Reaktionen der Unterphosphorsäure.

Die Unterphosphorsäure bildet im konzentrierten Zustande einen schweren, klebrigen Syrup von schwachem, knoblauchähnlichem Geruch und stark saurem Geschmack (Pelletier[38]).

Die durch Zersetzung des reinen Bleisubphosphates erhaltene Lösung der Unterphosphorsäure ist eine stark saure, farb- und geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft vollkommen beständig ist. Dieselbe kann ohne Nachteil längere Zeit gekocht werden; will man die Lösung aber bis zur Syrupdicke eindampfen, so muß dies gegen Ende bei möglichst niederer Temperatur (30°) geschehen, da sonst sehr leicht Zersetzung der Säure unter Bildung von phosphoriger Säure und Phosphorsäure eintreten kann. Bei noch stärkerem Erhitzen erleidet dann schließlich die phosphorige Säure einen noch weiter gehenden Zerfall, bei dem unter anderem auch Phosphorwasserstoff gebildet wird (Salzer[39]).

Bei längerem Aufbewahren einer wässrigen Lösung der Unterphosphorsäure oder auch beim Verdunsten derselben, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, tritt ein Zerfall der Säure in phosphorige Säure, Pyrophosphorsäure (Salzer[40]) und Phosphorsäure (Sänger[41]) ein.

---

[38]) Crell Ann. 1796. 2. 447.
[39]) Ann. 187. 1877. 325.
[40]) Ann 211. 1882. 1. und Ann. 232. 1886. 114.
[41]) Ann. 232. 1886. 14.

Durch Mineralsäuren erleidet die Unterphosphorsäure in der Kälte keine Veränderung (Salzer[39]), beim Erwärmen tritt jedoch leicht Zersetzung ein, wobei sich die Unterphosphorsäure in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure spaltet. Letztere wird schließlich zum größten Teil zu Phosphorsäure oxydiert (Salzer[42]).

Durch Halogane wird nach Salzer[43]) die Unterphosphorsäure wenigstens bei Atmosphärendruck nicht verändert. Hierzu möchte ich auf Grund einiger Versuche ergänzend bemerken, daß die Unterphosphorsäure, bezw. das saure Natriumsalz derselben, durch Erhitzen mit Brom im Bombenrohr auf ca. 150° vollständig zu Phosphorsäure, bezw. zu phosphorsaurem Natrium, oxydiert wird.

Nach Untersuchungen Salzers[44]) wirken Reduktionsmittel wie schwefliche Säure, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff im status nascens auf Unterphosphorsäure nicht ein.

Wie schon erwähnt, werden die Salze der Unterphosphorsäure beim Erhitzen an Luft zersetzt. Nach Mitteilungen früherer Autoren und auch nach von mir gemachten Beobachtungen gehen im allgemeinen die neutralen Subphosphate beim Erhitzen an Luft in Pyrophosphate, die sauren Subphosphate in die entsprechenden Metaphosphate über.

Als charakteristische Reaktionen zur Unterscheidung der Unterphosphorsäure von den anderen Säuren des Phosphors können folgende bezeichnet werden:

Silbernitratlösung scheidet auch bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure und Salpetersäure aus Lösungen von unterphosphorsauren Salzen einen weißen Niederschlag aus, der bei Kochhitze nicht geschwärzt

---

[42]) Ann. 211. 1882. 8.
[43]) Ann. 232. 1886. 115.
[44]) Ann. 187. 1877. 327.

wird. Derselbe löst sich in Ammoniak; beim Kochen der ammoniakalischen Lösung tritt ebenfalls keine Schwärzung ein. (Salzer.[45])

Kaliumpermanganat wirkt auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung eines unterphosphorsauren Salzes bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam ein. Beim Erwärmen dagegen tritt rasch Entfärbung der Permanganatlösung ein, unter Oxydation des unterphosphorsauren Salzes zu dem entsprechenden phosphorsauren Salz. Da diese Reaktion quantitativ verläuft, so findet sie zur quantitativen Bestimmung der Unterphosphorsäure Anwendung. (Salzer.[44])

Beim Versetzen einer Lösung eines Subphosphates mit **Ammoniummolybdatlösung** und Salzsäure tritt weder in der Kälte noch in der Wärme ein Niederschlag auf. Der bekannte gelbgefärbte Niederschlag bildet sich aber beim Erwärmen des Gemisches mit Salpetersäure leicht; (Salzer[45]) seine Entstehung dürfte auf die Bildung von Orthophosphorsäure zurückzuführen sein.

In **Merkuronitrat-** und **Merkurinitratlösungen** erzeugen Subphosphate einen weißen Niederschlag, der durch Kochen keine Farbenveränderung erleidet. (Salzer.[46])

[45]) Ann. 187. 327.
[46]) Ann. 187. 1877. 327. und 326.

Zur quantitativen Bestimmung der Unterphosphorsäure.

Die Analyse der von mir neu dargestellten unterphosphorsauren Salze stellte mich häufig vor die Aufgabe, Bestimmung der Unterphosphorsäure auszuführen.

Die Bestimmungen auf maßanalytischem Wege darf wohl als die einfachste und zweckmäßigste bezeichnet werden.

Trotzdem sich schon mehrere Autoren mit diesem Thema beschäftigten, gehen doch die Angaben in der Literatur in einigen Punkten noch sehr auseinander.

Salzer[47]) war der erste, der die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure auf oxydimetrischem Wege empfahl. Die verwendete Kaliumpermanganatlösung stellte er mit einer $^1/_{10}$ n Dinatriumsubphosphatlösung ein.

Salzer empfiehlt die Titration bei gelinder Siedehitze in möglichst kurzer Zeit bei Anwendung von möglichst wenig heißem, gut ausgekochtem Wasser unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auszuführen.

Drawe[48]) änderte die von Salzer empfohlene Arbeitsweise in der Weise ab, daß er den Titer der Permanganatlösung nicht mit $^1/_{10}$ n Dinatriumsubphosphatlösung, sondern mit $^1/_{10}$ n Oxalsäurelösung stellte. Diese Änderung wurde deshalb getroffen, weil die so erzielten

[47]) Ann. 211. 1882. 4.
[48]) Dissertation, Rostock 1888.

Analysenresultate besser zu den offenbar richtigen chemischen Formeln der Salze paßten. Ein weiterer Vorteil war der, daß man den Titer ohne Zuhilfenahme von ausgekochtem Wasser und ohne daß die Titration beschleunigt werden muß, bestimmen kann, was die Titerstellung gewiß genauer gestaltet. Im Übrigen hielt sich Drawe an die Angaben Salzers.

Bansa[49]) verfuhr bei der Bestimmung der Unterphosphorsäure im Großen und Ganzen nach der von Salzer und Drawe angegebenen Arbeitsweise.

Den Titer der Permanganatlösung stellte er in Übereinstimmung mit Drawes Angaben mit $^1/_{10}$ n Oxalsäurelösung fest und verfuhr dann bei der Titration folgendermaßen:

Eine abgewogene Menge des ganz fein gepulverten Salzes schwemmt man mit heißem Wasser auf und gibt dann einen Überschuß an Permanganatlösung zu. Nachdem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt hat, gibt man verdünnte Schwefelsäure oder, da die Salze in Salpetersäure leichter löslich sind, besser Salpetersäure zu, worauf sich die Flüssigkeit heller färbt. Den Überschuß an Permanganatlösung reduziert man mit einer abgemessenen Menge einer $^1/_{10}$ n Oxalsäurelösung und bestimmt die überschüssige Oxalsäurelösung mit Permanganatlösung.

Bansa empfiehlt eine direkte Bestimmung der Unterphosphorsäure mit Kaliumpermanganat nicht, da die Entfärbung nicht rasch genug erfolge, um eine scharfe Beobachtung der Endreaktion zu gestatten.

Bansa verwendet statt verdünnter Schwefelsäure Salpetersäure. Nach seinen Angaben hat die Salpetersäure während der Titration keinen Einfluß auf die Unterphosphorsäure.

[49]) Z. f. anorg. Chem. 6. 1894. 128.

Nach meinen Erfahrungen ist die Verwendung von Salpetersäure nicht zu empfehlen. Wie man sich durch einen einfachen Versuch leicht überzeugen kann, entsteht durch eine mit Salpetersäure versetzte Ammoniummolybdatlösung in einer Lösung eines ganz reinen unterphosphorsauren Salzes nach kurzem Erwärmen eine Gelbfärbung, die nach etwas längerer Zeit zu dem charakteristischem gelben Niederschlag führt, der auf die Anwesenheit von Phosphorsäure hinweist.

Rosenheim und Pinsker[50]) schlagen in neuester Zeit einen anderen Weg zur Bestimmung der Unterphosphorsäure ein. Sie führen dieselbe wie folgt aus:

„Eine annähernd $^1/_{10}$ n Lösung des Salzes wird „mit Schwefelsäure schwach angesäuert und nach „Zugabe weniger Kubikzentimeter einer $^1/_{10}$ n Per„manganatlösung auf 80—90° erhitzt. Bei bleibender „Rotfärbung wird schnell mit Oxalsäurelösung ent„färbt. Dann wiederum unter Zusatz von wenigen „Kubikzentimetern Permanganat erwärmt und mit „Oxalsäure zurückgenommen und dies Verfahren „stets unter Anwendung geringer Mengen Perman„ganat so oft wiederholt, bis die Rotfärbung bei „5 Minuten dauerndem Erwärmen der Lösung be„stehen bleibt. Schließlich wird nunmehr mit Oxal„säure tropfenweise zurücktitriert."

Nach dieser Arbeitsweise erzielte ich immer etwas zu hohe Resultate und hielt mich deshalb bei der Bestimmung der Unterphosphorsäure an die Angaben Bansas unter Beobachtung der von Salzer und Drawe angegebenen Vorsichtsmaßregeln.

Zu einer abgewogenen Menge des unterphosphorsauren Salzes, etwa 0,1—0,2 g, gab ich möglichst wenig gut ausgekochtes Wasser, säuerte mit einigen Kubik-

[50]) Z. f. anorg. Chem. 64. 1909. 328.

zentimetern verdünnter Schwefelsäure an und setzte sodann einen geringen Überschuß einer $^1/_{10}$ n Kaliumpermanganatlösung, die mit $^1/_{10}$ n Oxalsäurelösung eingestellt worden war, zu. Nachdem ich kurze Zeit auf ca. 90° erhitzt hatte, reduzierte ich das überschüssige Kaliumpermanganat mit einer abgemessenen Menge einer $^1/_{10}$ n Oxalsäurelösung, deren Überschuß ich wieder mit der $^1/_{10}$ n Permanganatlösung bestimmte.

Lagen im Wasser unlösliche unterphosphorsaure Salze vor, so versetzte ich die abgewogene Substanz mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure. Bei fein pulverisierten Salzen geht die Umsetzung stets glatt vor sich.

Quantitative Bestimmung des Wassergehaltes unterphosphorsaurer Salze.

Wie bekannt, sind die Salze der Unterphosphorsäure beim Erhitzen an der Luft sehr unbeständig, da sie durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert werden.

Die Bestimmung des Wassergehaltes dieser Salze kann deshalb nicht durch einfaches Erhitzen derselben an der Luft ausgeführt werden.

In keiner der zahlreichen Arbeiten über die Unterphosphorsäure finden sich darüber Angaben, wie man einwandfrei den Wassergehalt der unterphosphorsauren Salze bestimmen kann. Der Wassergehalt dieser Salze wurde stets nur aus der Differenz auf 100 berechnet. Da bei Differenzbestimmungen immerhin eine wertvolle Kontrolle der Richtigkeit der Analyse verloren geht, war ich bemüht, eine zuverlässige direkte Bestimmung des Wassergehaltes unterphosphorsaurer Salze auszuproben.

Am besten geeignet für diesen Zweck hielt ich die Liebig'sche Ente. Um den Luftsauerstoff vollständig auszuschließen, leitete ich während des Erhitzens durch die Ente einen Strom sorgfältig getrockneter und gereinigter Kohlensäure. Die Liebig'sche Ente war außerdem in einem mit Thermometer versehenen Thermostaten eingebaut, um die Erhitzungstemperatur konstant halten zu können.

Die Abnahme des Wassergehaltes wurde bei den verschiedenen Temperaturen von zwei zu zwei Stunden

ermittelt, nachdem die Substanz im Kohlensäurestrom erkaltet war. Die Wasserabnahme wurde von 100° an bis zu jener Temperatur verfolgt, bei der Gewichtskonstanz eintrat.

Nach dieser Arbeitsweise erhielt ich sehr befriedigende Resultate. Mit ihrer Hilfe konnte ich ferner für einige Salze die Existenz entsprechender wasserärmerer Verbindungen, wenn auch nicht sicher nachweisen, so doch im hohen Grade wahrscheinlich machen.

Einige neue Salze der Unterphosphorsäure.

Darstellung der verschiedenen Ausgangsmaterialien.

Dinatriumsubphosphat $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$.

Wie auf Seite 33 erwähnt, stellte ich das als Ausgangsmaterial anderer Salze dienende Dinatriumsubphosphat $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ nach der Salzer-Drawe'schen Methode dar, seltener nach der von Pelletier angegebenen mit der von mir getroffenen Abänderung. Das so erhaltene Salz reinigte ich durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren und gelangte so zu einem, eine durchschnittliche Reinheit von 99,8% aufweisenden Produkt.

Nach Untersuchungen von Haushofer und Fresenius krystallisiert das Dinatriumsubphosphat monoklin. Am Schlusse meiner Arbeit finden sich zwei typische mikrophotographische Aufnahmen der häufigsten Krystallformen, in denen das nach oben angegebenen Methoden gewonnene Salz auftrat.

Von den übrigen von Haushofer und Fresenius beschriebenen Krystallformen des Dinatriumsubphosphats konnte ich bei den mikroskopisch kleinen Krystallen nur selten vereinzelte wahrnehmen; ich erhielt solche jedoch häufig bei der Züchtung größerer Krystallindividuen.

Mit Hilfe des Mikroskopes konnte ich leicht feststellen, ob das zu den späteren Versuchen verwendete Salz rein war, da phosphorigsaures und phosphorsaures Natrium, sowie Natriumazetat, das ebenfalls als Ver-

unreinigung in Betracht kommt, sich durch ihre charakteristischen Krystallformen deutlich von jenen des Dinatriumsubphosphates unterscheiden lassen.

Tetranatriumsubphosphat $Na_4 P_2 O_6 \cdot 10 H_2 O$.

Zur Darstellung des Tetranatriumsubphosphates $Na_4 P_2 O_6 \cdot 10 H_2 O$ wandte ich die Salzer'sche Methode[51]) an.

Nach derselben löst man in 6 Gewichtsteilen heißen Wassers 1 Gewichtsteil Dinatriumsubphosphat auf und gibt 1 Gewichtsteil Soda zu. Beim Erkalten scheidet sich dann das neutrale Salz aus.

Saures Bariumsubphosphat $Ba H_2 P_2 O_6 \cdot 2 H_2 O$.

Das saure Bariumsubphosphat erhält man am besten nach der von Bansa[51]) angegebenen Methode, indem man 144 g Dinatriumsubphosphat, gelöst in 6 Liter heißen Wassers unter Zusatz von 36 ccm Salzsäure (s-1,124) mit 108 g krystallisiertem Bariumchlorid $Ba Cl_2 \cdot 2 H_2 O$, gelöst in 720 ccm Wasser, unter Umrühren versetzt.

Nach ca. 24stündigem Stehen erhält man 100 g saures Bariumsubphosphat in Form eines sehr feinen Krystallmehls. In dieser feinen Verteilung ist dasselbe zur Darstellung von unterphosphorsauren Salzen durch Umsetzung mit den entsprechenden Sulfaten direkt geeignet.

[51]) Ann. 194. 1878. 29.

Neutrales Bleisubphosphat $Pb_2 P_2 O_6$.

Nach Salzer[53]) entsteht beim Versetzen von „neutralem oder basischem Bleioxyd (?)“ mit Dinatriumsubphosphat immer das neutrale Bleisubphosphat.

Zur Darstellung dieses Salzes versetzte ich eine Lösung von Dinatriumsubphosphat mit einer mäßig konzentrierten Bleinitratlösung, bis eben kein weiterer Niederschlag mehr entstand.

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, um den Überschuß von Bleinitrat zu entfernen.

Unterphosphorsäure $H_4 P_2 O_6$.

Eine wässrige Lösung der freien Unterphosphorsäure erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in mit Wasser aufgeschlemmtes Bleisubphosphat. (Salzer[54]).

Obwohl Salzer[55]) selbst in einer seiner späteren Abhandlungen diese Methode zur Darstellung einer wässrigen Lösung der freien Säure verwirft, da nach seinen Angaben die Umsetzung des Bleisubphosphats mit Schwefelwasserstoff langwierig und unangenehm ist, so glaube ich mich auf Grund meiner Beobachtungen zu der Feststellung berechtigt, daß die Umsetzung des Bleisubphosphats mit Schwefelwasserstoff bei öfterem Schütteln und kräftigem Gasstrom sehr glatt und in kurzer Zeit vor sich geht. Ich kann deshalb diese Methode zur Darstellung der freien Säure als durchaus geeignet empfehlen.

---

[53]) Ann. 187. 1877. 338.
[54]) Ann. 187. 1877. 324.
[55]) Ann. 211. 1882. 4.

Darstellung der neuen Salze.

Neutrales Strontiumsubphosphat

$Sr_2 P_2 O_6 \cdot 2H_2 O$.

Das neutrale Strontiumsubphosphat erhielt ich in Form eines weißen, krystallinischen Niederschlages durch Umsetzung einer Tetranatriumsubphosphatlösung mit der entsprechenden Menge einer Lösung von Strontiumchlorid. Die Bildung dieses Salzes verläuft nach folgender Gleichung: $Na_4 P_2 O_6 + 2 Sr Cl_2 + 2 H_2 O = 4 Na Cl + Sr_2 P_2 O_6 \cdot 2 H_2 O$.

Zur Bestimmung des Strontiums als Strontiumsulfat oxydierte ich die Unterphosphorsäure durch zweimaliges Eindampfen bis zur Trockne auf dem Wasserbad mit Bromsalzsäure zu Phosphorsäure. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit wenig Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzte ich nun die schwachsaure Lösung mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure und dem gleichen Volumen Alkohol. Nach etwa 12stündigem Stehen filtrierte ich den erhaltenen Niederschlag auf einem vorher bei 100° - 110° getrockneten und gewogenen Goochtigel ab, wusch mit Alkohol gut aus und trocknete bei 100° — 110°.

Die Unterphosphorsäure bestimmte ich auf maßanalytischem Wege, den Wassergehalt des Salzes durch Erhitzen in der Liebig'schen Ente.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet
Sr O:	55,99 % u. 55,91 % : 55,95 %	56,12 %
$P_2 O_4$:	34,29 % u. 34,25 % : 34,27 %	34,14 %
$H_2 O$:	9,73 %	9,75 %

Um den Wassergehalt dieses Salzes zu bestimmen, erhitzte ich eine abgewogene Substanzmenge in der Liebig'schen Ente bei den unten angegebenen Temperaturen jeweils 2 Stunden. Die Wasserabnahme erfolgte sehr langsam.

Das Salz verlor bei:

100°	0,32 %
110°	0,98 %
120°	1,53 %
130°	3,62 %
140°	4,74 %
145°	7,13 %
150°	7,90 %
155°	9,64 %
160°	9,73 % (Gewichtskonstanz).

Von Interesse ist die Wasserabnahme des neutralen Strontiumsubphosphats bei 140°. Bei dieser Temperatur beträgt der Wassergehalt des Salzes nur noch 4,99 %. Dieser Wassergehalt entspricht einem wasserärmeren neutralen Strontiumsubphosphat von der Formel $Sr_2 P_2 O_6 \cdot H_2 O$. Es ist also bei dieser Temperatur die Existenz eines Strontiumsubphosphates mit einem Molekül Wasser anzunehmen.

Das neutrale Strontiumsubphosphat $Sr_2 P_2 O_6 2H_2O$ ist in Wasser sehr schwer löslich, in Essigsäure unlöslich, dagegen in Salzsäure und Salpetersäure vollkommen löslich. Mit verdünnter Schwefelsäure setzt es sich leicht und glatt um.

Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich ohne Aufleuchten und hinterläßt einen grauen Rückstand von Strontiummetaphosphat.

Da das neutrale Strontiumsubphosphat in Wasser wenig löslich ist, gelang es mir nicht, dasselbe in Form größerer Krystalle zu erhalten.

Saures Strontiumsubphosphat $Sr H_2 P_2 O_6 3H_2 O$.

Das saure Strontiumsubphosphat erhält man am besten durch Umsetzung einer Lösung von 50 g Dinatriumsubphosphat in 300 ccm Wasser mit einer Lösung von 45 g Strontiumchlorid $Sr Cl_2 6H_2 O$ in 100 ccm Wasser. Um eine klare Lösung des Strontiumchlorids zu erhalten, war ein Zusatz von ca. 10 ccm Salzsäure nötig. Zur Darstellung dieses Salzes gab ich die heiße Strontiumchloridlösung unter Umrühren zu der heißen Lösung des Dinatriumsubphosphats und ließ unter ständigem Rühren erkalten. Nach einiger Zeit bildete sich ein krystallinischer Niederschlag von saurem unterphosphorsaurem Strontium. Das erhaltene Salz filtrierte ich nach 24stündigem Stehen ab, die Ausbeute betrug 23 g. Die Bildung des sauren Strontiumsubphosphats vollzieht sich nach folgender Gleichung: $Na_2 H_2 P_2 O_6 + Sr Cl_2 + 3H_2 O = 2Na Cl + Sr H_2 P_2 O_6 \cdot 3H_2 O$.

Die Untersuchung dieses Salzes führte ich analog jener des neutralen Strontiumsubphosphats durch und erhielt die folgenden Werte:

	gefunden	berechnet für $Sr H_2 P_2 O_6 \cdot 3H_2 O$
$P_2 O_4$:	41,85 % u. 41,79 % : 41,82 %	41,76 %
$Sr O$:	33,53 % u. 33,89 % : 33,71 %	34,37 %
$H_2 O$:	17,89 %	17,91 %

Bei der Wasserbestimmung konnte ich wieder eine ganz allmähliche Wasserabnahme beobachten. Das Salz verlor bei:

100°	0,25 %
110°	1,15 %
120°	3,51 %
130°	5,30 %
140°	8,50 %

145°	11,45 %
150°	15,61 %
155°	17,89 % (Gewichtskonstanz).

Bei 155° trat Gewichtskonstanz ein. Interessant ist der Wassergehalt des Salzes bei 130° und 145°. Bei diesen Temperaturen beträgt derselbe 12,59 % bezw. 6,44 %. Demnach wäre bei 130° die Existenz eines sauren Strontiumsubphosphats mit 2 Molekülen Wasser: $Sr\,H_2\,P_2\,O_6\,2H_2\,O$, bei 145° ein solches mit 1 Molekül Wasser: $Sr\,H_2\,P_2\,O_6\,H_2\,O$ anzunehmen.

Das saure Strontiumsubphosphat ist in Wasser schwer löslich, in Essigsäure unlöslich, besonders leicht löst es sich in Salzsäure und Salpetersäure, mit verdünnter Schwefelsäure setzt es sich in feinpulverisiertem Zustand sehr leicht um.

Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich unter Aufleuchten und Bildung von Phosphorwasserstoff. Als Rückstand bleibt ein orangegelber Körper, der, wie ich feststellte, Strontiummetaphosphat ist. Die orangerote Farbe des Rückstandes dürfte auf die Bildung geringer Mengen von rotem Phosphor zurückzuführen sein, so konnte auch ein geringes orangerotes Sublimat beobachtet werden.

Bei der Darstellung dieses Salzes aus sehr verdünnten Lösungen erhielt ich es nach mehrtägigem Stehen in Form von schönen rosettenartig gestalteten Krystallgruppen.

Dilithiumsubphosphat $Li_2\,H_2\,P_2\,O_6\,4H_2\,O$.

Das Dilithiumsubphosphat stellte ich durch Umsetzung einer Lithiumsulfatlösung mit saurem Bariumsubphosphat dar. Damit die Bildung dieses Salzes sich glatt vollziehen kann, ist es nötig, das Bariumsubphosphat

in fein gepulvertem Zustande zu verwenden und die Lösung mäßig zu erwärmen.

Das Ende der Umsetzung ist erreicht, sobald in der klaren Reaktionsflüssigkeit keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden kann.

Durch mäßiges Eindampfen der von ausgeschiedenem Bariumsulfat abfiltrierten Flüssigkeit, scheidet sich dann das Dilithiumsubphosphat in Form eines feinen krystallinischen Niederschlages aus. Leider gelang es mir nicht, gut ausgebildete Krystalle dieses Salzes zu erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung des Lithiums verfuhr ich folgendermaßen: Nachdem ich eine abgewogene Substanzmenge zweimal mit Bromsalzsäure bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft und den Rückstand mit möglichst wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure wieder gelöst hatte, schied ich die Phosphorsäure mittels Bleiazetatlösung ab. Den Überschuß an Blei fällte ich aus der vom Bleiphosphat abfiltrierten Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus und bestimmte das Lithium in dem Filtrat als Lithiumphosphat[56]).

Der Gehalt an Unterphosphorsäure wurde wie oben bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet für $Li_2H_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$
P_2O_4	51,31 %	51,22 %
Li_2O	12,07 %	12,19 %
H_2O (Differenz)		29,3 %

Die gefundenen Zahlen führen auf die Formel $Li_2H_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$.

[56]) Siehe Classen 1901. 8. 863.

Das Dilithiumsubphosphat ist in Wasser verhältnismäßig leicht, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sehr leicht löslich. Beim Erhitzen an Luft zersetzt es sich unter Aufleuchten und hinterläßt einen weißgrauen Rückstand von Lithiummetaphosphat $LiPO_3$.

Neutrales Lithiumsubphosphat $Li_4P_2O_6 6H_2O$.

Das neutrale Lithiumsubphosphat versuchte ich zunächst durch Umsetzung einer Lithiumsulfatlösung mit neutralem Bleisubphosphat zu erhalten. Aber trotz mehrstündigen Erwärmens auf dem Wasserbade gelang es mir nicht die Umsetzung zu bewirken.

Diese Erscheinung ist ohne Zweifel in der außerordentlich geringen Löslichkeit des neutralen Lithiumsubphosphates in Wasser begründet.

Die Darstellung dieses Salzes verlief dagegen leicht durch vorsichtige Neutralisation einer Dilithiumsubphosphatlösung mit Lithiumkarbonat.

Das neutrale Lithiumsubphosphat schied sich mit fortschreitender Neutralisation immer reichlicher in Form eines krystallinischen Niederschlages ab.

Die Analyse desselben, die ich analog jener des Dilithiumsubphosphates ausführte, ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet für $Li_4P_2O_6 6H_2O$
P_2O_4	42,99 %	42,85 %
Li_2O	20,28 %	20,41 %
H_2O (Differenz)		36,74 %

Daraus berechnet sich die Formel $Li_4P_2O_6 6H_2O$.

Das Tetralithiumsubphosphat ist in Wasser sehr schwer, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich, in Essigsäure unlöslich.

Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und hinterläßt einen weißen Rückstand von Lithiummetaphosphat.

Dirubidiumsubphosphat $Rb_2H_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Das Dirubidiumsubphosphat erhält man analog dem Dilithiumsubphosphat durch Umsetzung einer Rubidiumsulfatlösung mit fein gepulvertem saurem Bariumsubphosphat bei der Temperatur eines kochenden Wasserbades.

Zur Bestimmung des Rubidiums oxydierte ich zunächst die Unterphosphorsäure durch zweimaliges Eindampfen bis zur Trockne auf dem Wasserbade mit Bromsalzsäure und schied aus der Lösung des Rückstandes die Phosphorsäure als Bleiphosphat ab. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Bleies bestimmte ich in dem Filtrat das Rubidium als Rubidiumplatinchlorid Rb_2PtCl_6. Die Unterphosphorsäure wurde in gewohnter Weise bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet für $Rb_2H_2P_2O_6 2H_2O$
P_2O_4	34,45 %	34,33 %
Rb_2O	50,83 %	50,95 %
H_2O (Differenz)		9,8 %.

Nach diesen Resultaten gelangt man für das Dirubidiumsubphosphat zu der Formel $Rb_2H_2P_2O_6 2H_2O$.

Dieses Salz ist in Wasser und Mineralsäuren sehr leicht löslich und krystallisiert aus Wasser in strahligstengeligen Krystallen. Größere Krystallindividuen zu erhalten gelang mir nicht.

Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich unter Aufleuchten und Bildung von Phosphorwasserstoff.

Bei höherer Temperatur erhält man eine Schmelze von Rubidiummetaphosphat.

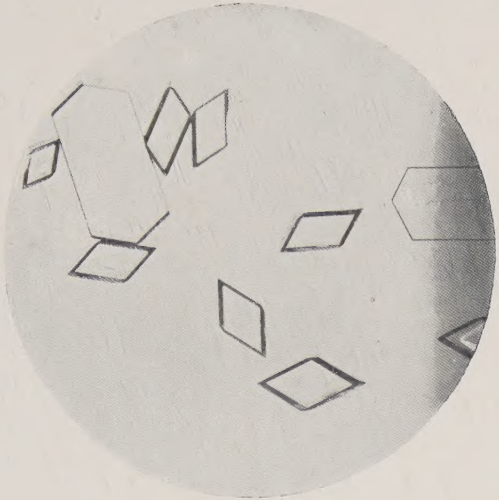
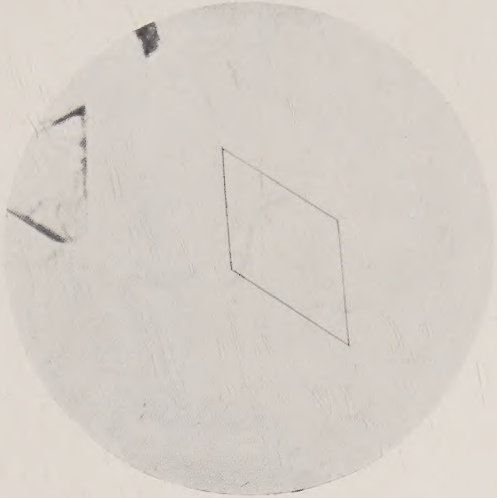
Neutrales Rubidiumsubphosphat $Rb_4P_2O_6 10H_2O$.

Analog wie das neutrale Lithiumsubphosphat erhält man das neutrale Rubidiumsubphosphat. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Eindampfen der Lösung in Form eines feinen Krystallmehles aus.

Die Analyse, die ich analog jener des Dirubidiumsubphosphates ausführte, ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet für $Rb_4P_2O_6 10H_2O$
P_2O_4	18,59 %	18,53 %
Rb_2O	54,89 %	55,00 %
H_2O (Differenz)		26,52 %

Nach diesen Werten berechnet sich für das Tetrarubidiumsubphosphat die Formel $Rb_4P_2O_6 10H_2O$.

Das neutrale Rubidiumsubphosphat bildet eine an der Luft zerfließende Krystallmasse, die sich leicht in Wasser und Säuren löst.

Beim Erhitzen an der Luft zersetzt sich das Tetrarubidiumsubphosphat bei höherer Temperatur unter Phosphorwasserstoffentwicklung, bei längerem Erhitzen findet unter Bildung von Rubidiummetaphosphat Schmelzen statt.